

# SINTESIS MENTOL DARI CITRONELLAL HASIL ISOLASI MINYAK SEREH

## *Synthesis of Menthol from Citronellal Isolated Product of Citronella Oil*

Priatmoko<sup>1</sup> dan Hardjono Sastrohamidjojo<sup>1</sup>

Program Studi Kimia  
Fakultas Pasca Sarjana Universitas Gadjah Mada

### ABSTRACT

Menthol has been synthesized from citronellal isolated product of citronella oil. Citronella oil was got from the market in Yogyakarta. Citronellal has been isolated from citronella oil by using fractional distillation with reducing pressure. Citronellal with the purity of 90,08% was obtained by fraction distillation of 72-98 C/8 mmHg.

Citronellal was cyclized by using various catalysts i.e., concentrated HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acetic anhydride, zeolite, activated bentonite and clay, to make isopulegol. The hydrogenation reaction of isopulegol into menthol used a nickel catalyst.

Citronellal, cyclization and hydrogenation yields were analyzed with gas chromatograph, infrared and H<sup>1</sup>NMR spectrometers. Physical constants like density, refractive index, and optical rotation have also been determined.

The experimental has shown that cyclization by the zeolite catalyst gave the highest conversion, that is 93,20%. The high conversion of isopulegol into menthol 83,13% was reached when the reaction was done at 75 - 100 C for 6 hours.

**Key words:** citronellal -- cyclization -- catalytic hydrogenation -- identification

### PENGANTAR

Indonesia merupakan penghasil besar beberapa minyak atsiri. Minyak atsiri tersebut, seperti minyak sereh, minyak ke Amerika Serikat dan Eropa. Kenyataannya di Indonesia sendiri hanya sebagian kecil minyak atsiri yang diproses lebih lanjut menjadi bahan setengah jadi atau sebagai hasil akhir (Sastrohamidjojo, 1981).

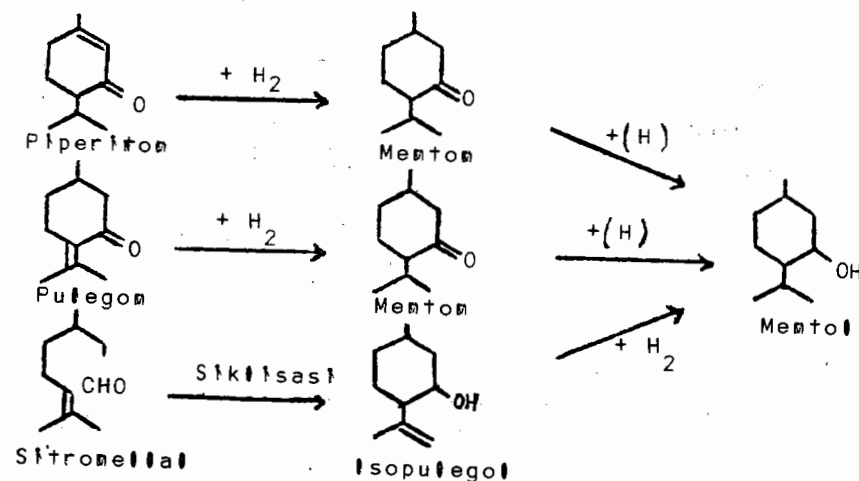
Indonesia disamping merupakan negara pengekspor minyak atsiri yang besar ternyata juga merupakan pengimpor besar minyak atsiri yang lain, yaitu minyak pepermin dan mentol olahannya (Sastrohamidjojo, 1981). Kebutuhan

---

1 Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

minyak pepermin dan mentol di Indonesia dari tahun ke tahun bertendensi naik.

Mentol diperoleh dari minyak pepermin atau minyak mint lain, atau dibuat secara sintetik dari hidrogenasi timol (Windholz, 1976). Mentol dapat juga dibuat dari piperiton, pulegon dan sitronellal. Piperiton, pulegon dan sitonellal masing-masing merupakan komponen utama dari minyak Eucalyptus, minyak Pennyroyal dan minyak Sitronella (Mehra, 1977). Reaksi pembuatan mentol dari bahan-bahan tersebut adalah sebagai berikut:



Pada penelitian ini dicoba untuk membuat mentol dari sitronellal yang diperoleh dari minyak sereh. Sitronellal merupakan penyusun minyak sereh, kira-kira sebanyak 30-40% (Guenther, 1950). Komposisi minyak sereh adalah sebagai berikut (Guenther, 1950):

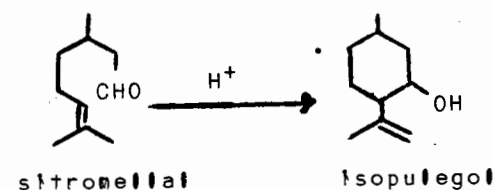
1. Macam-macam terpena (fraksi dengan titik didih rendah).
2. Sitronellal
3. Campuran sitronellol, geraniol, macam-macam alkohol dan ester.
4. Sesquiterpen dan sesquiterpen alkohol.

Dalam industri parfum, komponen minyak sereh yang banyak digunakan adalah sitronellol dan geraniol, sedangkan sitronellal tidak digunakan secara langsung (Sen, 1974).

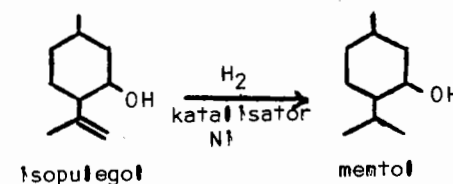
d - Sitronellal dapat disiklisasikan menggunakan berbagai katalis seperti silikagel, asam asetat anhidrid, karbon aktif dan lain-lain menjadi campuran isopulegol (Devakumar, 1977). Sastronamidojo (1981), telah membuat isopulegol dari sitronellal melalui siklisasi yang dilakukan dengan melewati sitronellal pada kolom yang berisi alumina asam. Pada penelitian yang akan dikerjakan siklisasi dilakukan dengan menggunakan katalisator asam seperti zeolit, bentonit, lempung aktif, dan asam klorida. Sedangkan hidrogenasi dilakukan dengan menggunakan katalisator nikel.

Reaksi pembuatan mentol dengan menggunakan bahan dasar sitronellal dilakukan dalam dua langkah. Pertama, reaksi siklisasi sitronellal menjadi isopulegol dengan katalisator asam.

Reaksinya sebagai berikut:



Kedua, reaksi hidrogenasi katalitik dengan menggunakan katalisator nikel. Dalam reaksi ini isopulegol diubah menjadi mentol. Reaksinya seperti berikut:



## CARA PENELITIAN

### Bahan yang digunakan

Minyak sereh diperoleh dari toko/pasar di Yogyakarta, bentonit yang diaktifkan dari Ponorogo, dan lempung aktif dari Dr. Bambang Setiadji Lab. Kimia Fisika FMIPA-UGM.

### Alat-alat yang digunakan

Alat gelas dan alat analisis seperti kromatografi gas Merk HITACHI 163, Spektrometer inframerah Merk JASCO IRA-1, Spektrometer NMR Merk VARIAN.

### Pemilihan Minyak Sereh

Beberapa minyak sereh yang ada di pasaran di Yogyakarta dianalisis dengan kromatografi gas. Pemilihan didasarkan atas banyaknya sitronellal yang dikandung oleh minyak sereh. Untuk analisis, kondisi alat diatur sebagai berikut: Alat kromatografi gas HITACHI 163 yang dilengkapi detek-

tor ionisasi nyala, kolom terbuat dari besi tahan karat panjang 1 m berisi 10% Carbowax 20 M pada Shimalit 80 - 100 mesh, kecepatan alir gas pembawa  $N_2 = 15$  ml/menit, temperatur kolom  $100 - 195^\circ C$  dengan kenaikan temperatur  $10^\circ C$ /menit, temperatur tempat injeksi =  $230^\circ C$ , tekanan  $H_2 = 0,9$  kg/cm dan tekanan udara =  $1,9$  kg/cm, kepekaan  $32 \times 10^4$  kecepatan kertas =  $10$  mm/menit, dan volume injeksi  $5 \mu l$ .

#### Isolasi Sitronellal dari Minyak Sereh

Lima ratus mililiter minyak sereh dan sedikit batu didih dimasukkan ke dalam labu alas bulat kapasitas 1000 ml. Kemudian disiapkan alat distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan dengan panjang kolom Vigrux = 2m. Distilasi dimulai dan setiap fraksi ditampung sesuai temperatur dan tekanan. Selanjutnya tiap fraksi dianalisis dengan kromatografi gas. Fraksi sitronellal diambil untuk dilakukan reaksi siklisasi menjadi isopulegol. Sebelum diproses sitronellal diuji kemurniannya dengan kromatografi gas dan uji struktur molekul dengan spektrofotometri inframerah,  $H^1$  nmr, dan tetapan fisika.

#### Reaksi Siklisasi Menjadi Isopulegol

Dua puluh mililiter (16,94 g) sitronellal dimasukkan ke dalam labu alas datar 100 ml yang dilengkapi dengan pengaduk magnit. Kemudian dimasukkan 0,6 gram zeolit dan diaduk selama  $\pm 23$  jam. Setelah itu lalu dilakukan refluks selama  $\pm 3$  jam. Hasil siklisasi dipisahkan dari zeolit dengan menggunakan alat sentrifuse. Percobaan yang sama juga dilakukan dengan menggunakan alat sentrifuse. Percobaan yang sama juga dilakukan dengan katalisator bentonit, lempung aktif dan HCl pekat. Untuk katalisator bentonit dan lempung aktif, banyaknya sitronellal dan katalisator yang dimasukkan sama seperti prosedur di atas. Sedangkan untuk katalisator HCl pekat,  $H_2SO_4$  pekat, asam asetat anhidrid, banyaknya katalisator yang dimasukkan pada 20 ml sitronellal adalah 0,3 ml. Pencucian dengan akuades dilakukan untuk menghilangkan sisa asam. Isopulegol hasil siklisasi diuji kemurniannya dengan kromatografi gas dan uji struktur dilakukan dengan kromatografi gas, spektrofotometri inframerah dan  $H^1$  nmr. Juga ditentukan berat jenis, indeks bias dan sudut putar optik.

#### Pembuatan Katalisator Nikel

Cara kerja mengikuti prosedur Furnis (1976). Pada penelitian ini, Ni-Al alloy yang digunakan buatan E. Merk.

#### Reaksi hidrogenasi katalitik

Dua puluh mililiter (13,62 g) Isopulegol hasil siklisasi dan 4 gram nikel dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi pendingin spiral dan pengaduk magnit. gas  $H$  dan pengadukan. Percobaan dilakukan dengan memvariasi suhu reaksi dan lama reaksi. Pemurnian dilakukan distilasi pada tekanan normal dan dengan distilasi fraksinasi, dengan panjang kolom 30 cm. Mentol yang dihasilkan dapat diketahui dengan baunya yang khas. Mentol hasil hidrogenasi diuji kemurniannya dengan kromatografi gas.

Struktur molekul diuji dengan kromatografi gas, spektrofotometri inframerah dan  $H^1$  nmr. Juga ditentukan berat jenis, indeks bias dan sudut putar optik.

#### Pembuatan dan Pemisahan Mentol

Pembuatan mentol seperti pada cara kerja di atas, tetapi pendingin spiral diganti dengan kolom fraksinasi panjang 30 cm. Hidrogenasi dilakukan pada suhu  $75^\circ C - 100^\circ C$  dan tekanan atmosfer. Mentol yang terbentuk pada reaksi hidrogenasi katalitik dapat langsung terpisahkan, karena terbawa oleh gas hidrogen. Destilat yang diperoleh dianalisis dengan kromatografi gas. Struktur molekul ditentukan dengan spektrometri inframerah dan  $H^1$  nmr.

### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

#### Pemilihan Minyak Sereh

Dari data analisis kromatografi gas terhadap minyak sereh diperoleh hasil seperti tabel berikut :

Tabel 1. Komposisi beberapa minyak sereh yang diperoleh di pasaran di Yogyakarta

Kode Cuplikan	$\alpha$ -pinen	$\beta$ -pinen	Kadar (%)		
			Sitronellal	Sitronellol	Geraniol
A	74,05	1,33	1,69	5,01	1,21
B	73,93	1,54	2,37	2,81	1,8
C	-	-	22,55	26,36	28,0
D	-	-	27,23	14,92	29,76

Dari tabel 1. tersebut, dapat diketahui bahwa minyak sereh dengan kode cuplikan A dan B mempunyai kadar sitronellal rendah, sedang untuk minyak sereh dengan kode cuplikan C dan D mempunyai kadar sitronellal lebih tinggi, masing-masing 22,55 dan 27,23%. Dalam penelitian ini, diambil minyak sereh dengan kode cuplikan D. minyak sereh yang terdapat di pasaran sudah tercampuri dengan senyawa lain seperti  $\alpha$ -pinen dan  $\beta$ -pinen.

#### Isolasi Sitronellal dari Minyak Sereh

Minyak sereh dengan kode cuplikan D sitronellal diisolasi dengan menggunakan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Hasil yang diperoleh ditunjukkan dalam tabel berikut :

Tabel 2. Sitronellal hasil isolasi minyak sereh (500 ml) dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan

Fraksi	Temperature	Banyaknya (ml)	Kemurnian (%)
I	59 - 72 C/8 mHg	97 (19,4%)	75,46
II	72 - 98 C/8 mHg	87 (17,4%)	90,08
III	98 - 106 C/8 mHg	181 (36,2%)	0,00

Dari data tersebut, maka fraksi II diambil untuk dibuat isopulegol. Sebelum dilakukan reaksi siklisasi zat tersebut dianalisis dengan kromatografi gas, spektrometri IR dan NMR.

Dari data spektrum inframerah dapat diketahui bahwa senyawa yang dianalisis mempunyai gugus C = O ditunjukkan oleh puncak tajam pada  $1725\text{ cm}^{-1}$  dan rentangan C - H pada  $2740\text{ cm}^{-1}$  serta puncak pada  $1650\text{ cm}^{-1}$  sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut adalah aldehid tak jenuh. Hal ini juga diperkuat oleh data  $^1\text{H}$  nmr yang menunjukkan adanya puncak aldehid pada  $\delta$  9,68 ppm dan puncak C = C - H pada  $\delta$  5,05 ppm.

#### Pembuatan Isopulegol (Reaksi Siklisasi Menjadi Isopulegol)

Reaksi siklisasi dilakukan dengan menggunakan katalisator zeolit, bentonit, lempung aktif, HCL pekat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat, dan asam asetat anhidrid. Hasil konversi yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Tabel 3. Hasil reaksi siklisasi sitronellal menjadi isopulegol

Katalisator	Kadar, %		Konversi, %
	Sitronellal	Isopulegol	
Zeolit	4,92	67,44	93,20
Bentonit	6,21	66,40	91,41
Lempung aktif	A 30,09	41,09	57,73
	B 9,76	24,21	25,78
HCL pekat	9,76	49,14	83,22
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pekat	10,62	49,14	82,22
Asam asetat	9,94	56,77	85,09

Untuk mengetahui bila isopulegol sudah terbentuk dapat diketahui dari baunya yang seperti mentol dan dari waktu retensi pada data kromatografi gas. Tetapi akan lebih jelas kalau dilakukan uji struktur molekulnya dengan kromatografi gas, spektrometri inframerah, dan  $^1\text{H}$  nmr. Waktu retensi sitronellal dan isopulegol masing-masing 1,908 dan 2,633 menit. Dari spektrum inframerah dapat ditunjukkan bahwa senyawa hasil siklisasi adalah isopulegol. Hal ini ditunjukkan oleh adanya puncak yang melebar pada daerah  $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$  (gugus - OH), rentangan =C-H pada daerah  $3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , dan puncak pada  $880\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus vinilidin (-C = CH). Juga diperkuat oleh data  $^1\text{H}$  nmr yang menunjukkan senyawa siklis pada  $\delta$  0,9 - 1,7 ppm, dan O - H pada  $\delta$  3,2 ppm.

#### Pembuatan Mentol (Reaksi Hidrogenasi Katalitik)

Hidrogenasi katalitik dilakukan dengan katalisator nikel pada tekanan atmosfer dan kecepatan aliran  $\text{H}_2$  diatur 130 ml/menit dan suhu reaksi divariasi. Mentol hasil diketahui dari baunya yang khas dan dari data kromatografi gas. Hasil konversi isopulegol menjadi mentol ditunjukkan dalam tabel 4.

Tabel 4. Mentol yang dihasilkan dari hidrogenasi katalitik pada suhu dan lama reaksi yang divariasi

Percobaan	Satuan reaksi (°C)	Lama reaksi (jam)	Konversi (%)	Kadar Mentol
I	suhu kamar	2	50,20	48,30%
II	75 - 100°C	1	71,42	66,45%
III	75 - 100°C	5	78,52	71,75%
IV	75 - 100°C	6	85,47	83,13%
V	75 - 100°C	7	85,47	83,13%

Dari tabel 4 terlihat bahwa pada suhu kamar reaksi hidrogenasi dapat berlangsung. Pada suhu reaksi 75-100°C dan lama reaksi 1 jam, reaksi hidrogenasi berjalan lebih cepat dibanding pada suhu kamar. Sedangkan pada suhu tetap 75-100°C, lama reaksi tidak banyak menaikkan kecepatan reaksi. Hal ini mungkin disebabkan karena adanya "steric" dalam isopulegol yang menghalangi reaksi hidrogenasi katalitik.

Untuk menentukan struktur molekul mentol hasil hidrogenasi dapat dilihat pada spektrum inframerah dan  $^1\text{H}$  nmr. Dari data spektrum inframerah mentol hasil hidrogenasi, terlihat puncak kecil pada daerah 1700 dan 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan masih terdapat sisa sitronellal dan isopulegol.

Dari data kromatogram terlihat puncak-puncak sitronellal hasil isolasi minyak sereh ( $t_r = 2,06$  men), isopulegol hasil siklisasi ( $t_r = 2,76$  men), dan mentol hasil hidrogenasi ( $t_r = 3,21$  men) dapat terpisah dengan baik. Ini menunjukkan bahwa kondisi alat kromatografi gas sudah tepat. Kolom yang digunakan 10% Carbowax 20 M dan detektor ionisasi nyala (FID). Kecepatan alir gas pembawa  $\text{N}_2$ : 15 ml/menit, temperature kolom 150°C - 200°C dengan kecepatan kenaikan temperature 10°/menit.

Spektrum inframerah mentol setelah didistilasi fraksinasi terlihat puncak-puncak pada daerah 1700 dan 1650  $\text{cm}^{-1}$  telah hilang. Ini menunjukkan bahwa sitronellal dapat dipisahkan dengan cara distilasi fraksinasi. Sedangkan isopulegol masih belum dapat dipisahkan. Hal ini disebabkan karena titik didih yang sangat berdekatan. Struktur molekul mentol dan isopulegol hampir sama, hanya berbeda satu ikatan rangkap pada isopulegol. Menurut data kromatografi gas kemurnian mentol hasil hidrogenasi setelah dimurnikan dengan distilasi fraksinasi adalah 85,76%.


Bila gambar spektrum inframerah hasil hidrogenasi isopulegol dibandingkan dengan gambar spektrum inframerah mentol kristal ternyata sama. Ini membuktikan bahwa kedua senyawa itu sama.

Hasil interpretasi spektrum IR :

Serapan, $\text{cm}^{-1}$	Keterangan
3400 - 3600 (puncak melebar)	rentangan O - H
1050	C - OH (alkohol sekunder)
2960 (3000 - 2800)	rentangan C - H ( $\text{C} - \text{sp}^3$ )
1370 dan 1450	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \end{array}$ dan $-\text{CH}_2-$

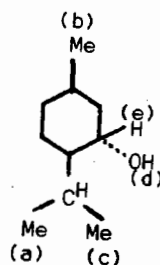
Kesimpulan : senyawa yang dianalisis mengandung gugus -O-H, CH - dan -CH -.

Hasil interpretasi  $^1\text{H}$ nmr :

Signal	Pergeseran kimia, ppm	Perbandingan relatif H	Keterangan
a	0,9	3	dublet, $-\text{CH}_3$
b	1,7	6	dublet, $-\text{CH}$ 
c	2,16	10	kwartet, $-\text{CH}_2-$ , $-\text{CH}-$
d	3,46	1	Singlet, $-\text{O} - \text{H}$

Data  $^1\text{H}$  n m r dapat menunjukkan bahwa senyawa yang dianalisis adalah alkohol siklis.

Dari data kromatogram, spektrum inframerah dan  $^1\text{H}$  nmr serta didukung oleh bau yang khas mentol, maka dapat ditentukan bahwa senyawa hasil hidrogenasi katalitik adalah mentol dengan struktur molekul seperti berikut :



## KESIMPULAN DAN SARAN

### Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Minyak sereh di pasaran ada yang sudah tercampuri dengan senyawa lain seperti  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen dan lain-lain, dengan kadar sitronellal, sitronellol dan geraniol rendah.

2. Reaksi siklisasi sitronellal menjadi isopulegol dapat dilakukan dengan menggunakan katalisator asam HCl pekat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat, asam asetat anhidrid, zeolit, bentonit aktivasi lempung aktif dan HCl pekat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat, asam asetat anhidrid. Konversi tertinggi sitronellal menjadi isopulegol dilakukan dengan menggunakan katalisator zeolit, yaitu 93,20%.

3. Hidrogenasi katalitik isopulegol menjadi mentol dengan katalisator nikel dapat dilakukan pada suhu kamar dan pada tekanan atmosfer. Konversi maksimum isopulegol menjadi mentol adalah 83,13% yang dikerjakan pada pemanasan  $75 - 100^\circ\text{C}$  selama 6 jam

### Saran

1. Mengingat negara kita dikenal sebagai penghasil minyak atsiri, maka pembinaan terhadap pengrajin minyak sereh harus dilakukan untuk meningkatkan mutu minyak sereh.
2. Perlu penelitian lebih lanjut untuk dapat memurnikan atau mengkristalkan mentol.
3. Perlu diteliti dan diidentifikasi isomer dan hasil samping dari reaksi siklisasi dan hidrogenasi katalitik dengan alat GC-MS dan HPLC (Kromatografi Cair Tekanan Tinggi).

## DAFTAR PUSTAKA

- Allinger, N.L., 1976, *Organic Chemistry*, Edisi ke-2, Worth Publisher, Inc, New York.
- Bhacca, N.S., Johnson, L.F., dan Shoolery, J.N., 1962, *NMR Spectra Catalog*, National Press, U.S.A.
- Devakumar, C., dan Narayan, M.N.A., 1977, *Synthetic Products from oil of citronella*, Vol. XXI, No.3, Indian Perfumer, 139 - 145
- Morrison, J.D., 1986, *Chiral Compounds*, Fluka Chemika, Fluka Chemie AG, Switzerland.
- Furnis, B.S., Hanaford, A.J., Rogers, V., Smith, P.W.G., dan Tatchel, 1978, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Edisi ke-4, English Language Book Society and Longman, London
- Ghosh, A.K. and Curthoys, G, 1983, Characterization of Zeolite Acidity, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, 80, 99- 109
- Guenther, E., 1950, *The essential oil*, Vol.4, D.Van Nostrand Company, Inc., New York
- Klading, W., 1976, Surface Acidity of Cation Exchanged Y- Zeolites, Vol.80, No.3, *The Journal Physical Chemistry*,
- March, J., 1985, *Advanced Organic Chemistry*, Edisi ke-3, John Wiley & Son, New York
- Mehra, B.K., 1977, Menthol Oil and Menthol Production in India - Past, Present and Future, *Medical & Aromatic Plants*, 173- 191
- Pouchert, C.J., 1975, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Edisi ke-2, Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A.
- Sastrohamidjo, H., 1981, A Study Of Some Indonesian Essential Oils, *Dissertation*, Gadjah Mada University, Yogyakarta